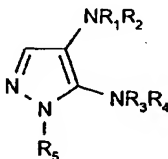
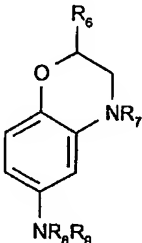


PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/13 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/20847 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Mai 1998 (22.05.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05305 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. September 1997 (27.09.97) (30) Prioritätsdaten: 196 46 609.1 12. November 1996 (12.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖTTEL, Otto [DE/CH]; 6, route du Roule, CH-1723 Marly (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 10 D, CH-3182 Überstorf (CH). (74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. | |
| (54) Title: COLORANT FOR PRODUCING METAMERIC EFFECTS ON KERATIN FIBRES (54) Bezeichnung: FÄRBEMITTEL ZUR ERZEUGUNG VON METAMERIE-EFFEKTEN AUF KERATINFASERN | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(II)</p> </div> </div> | | | |
| (57) Abstract The invention concerns a hair-colorant carrier compound which is characterized in that it contains as developer substance at least one diaminopyrazole of general formula (I) and as coupler substance at least one benzoxazine of general formula (II). The invention also concerns a hair-colorant containing this hair-colorant carrier compound, and a method of colouring hair using this hair-colorant. | | | |
| (57) Zusammenfassung Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Haarfarbträgermasse, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Entwickler-substanz mindestens ein Diaminopyrazol der allgemeinen Formel (I) und als Kupplersubstanz mindestens ein Benzoxazin der allgemeinen Formel (II) enthält, ein diese Haarfarbträgermasse enthaltendes Haarfärbemittel sowie ein Verfahren zum Färben von Haaren unter Verwendung dieses Haarfärbemittels. | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Letland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Beschreibung

Färbemittel zur Erzeugung von Metamerie-Effekten auf Keratinfasern

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung von Farbstoff-Vorstufen, die im oxidativen System System Färbungen von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, erzeugt, die bei diffusem Licht einen natürlichen Farbton, bei hellem Licht oder direkter Sonne dagegen deutliche rote bis blaue Reflexe ergeben (sogenannter Metamerie-Effekt).

Bekannt sind derartige Farbeffekte vor allem bei den Völkern im östlichen asiatischen Raum, wo die Haarfarbe von Natur aus schwarz ist und im Sonnenlicht blaue Reflexe aufweist.

Auf dem Gebiet der Haarfärbung haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwickler- und Kupplersubstanzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Haarfärbemittel zur Färbung im Naturtonbereich. Daneben lassen sich durch Kombination geeigneter Oxidationsfarbstoff-Vorstufen auch zeitgemäße modische Farbnuancen erzeugen.

Aufgrund von neuen Modetrends werden in verstärktem Maße abgewandelte Naturtöne, dies sind beispielsweise Brauntöne mit ausgeprägten Kupfer- oder Aubergine-Nuancierungen, gewünscht.

Neben der Erzeugung von Farbeffekten werden an Oxidationsfarbstoffe, die zur Behandlung menschlicher Haare vorgesehen sind, eine Vielzahl von zusätzlichen Anforderungen gestellt. So sollen die enthaltenen Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sowie nicht sensibilisierend sein. Ferner wird für die erzielten Haarfärbungen eine gute Licht-, Schweiß-, Dauerwell-, Säure-, Basen- und Reibeechtheit gefordert. In jedem Fall müssen solche Haarfärbungen bei normaler, das heißt nicht übermäßiger, Einwirkung von Licht, Reibung oder chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens vier bis sechs Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwickler- und Kupplerkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbtönen erzeugt werden kann.

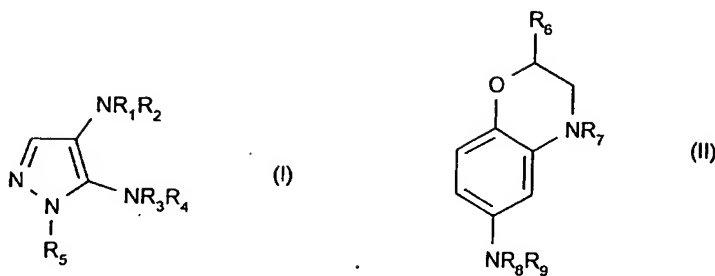
Ein weiteres Problem besteht in der Praxis in dem in Abhängigkeit von der Haarbeschaffenheit unterschiedlichen Aufziehverhalten der Farbstoffe, wodurch eine ungleichmäßige Anfärbung der Haare erfolgt. Normalerweise neigen die verwendeten Farbstoffe dazu, auf geschädigten Haarpartien stärker aufzuziehen als auf ungeschädigten. Aus diesem Grund werden in der Regel die durch übliche Alterungsprozesse und Umwelteinflüsse (zum Beispiel Sonnenlicht, Haarwäschen, Färbe- und Dauerwellbehandlungen) stärker geschädigten Haarspitzen intensiver gefärbt als der in der Regel ungeschädigte Haaransatz und die weniger geschädigten Haarpartien. Hierdurch kann ein unnatürliches, ungleichmäßiges und völlig unbefriedigendes Färbeergebnis bewirkt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, Haarfärbemittel zur Verfügung zu stellen, welche die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen und gleichzeitig eine Vielzahl von Farbreflexen ermöglichen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung einer Haarfarbträgermasse gemäß der vorliegenden Erfindung, welche eine Kombination aus bestimmten 4,5-Diaminopyrazolen und bestimmten Benzoxazinen enthält, die vorstehend beschriebene Aufgabenstellung in hervorragender Weise gelöst wird.

Die erfindungsgemäße Haarfarbträgermasse ermöglicht eine gleichmäßige und intensive Färbung von unterschiedlich vorgeschädigtem Haar, wobei das Haar Farbreflexe erhält, welche bei diffusem Licht kaum wahrnehmbar sind, während sie bei direkter Sonneneinstrahlung in verschiedenen Farbtönen mit teilweise metallischem Glanz erscheinen. Daneben zeichnen sich die erhaltenen Färbungen dadurch aus, daß sie bei diffusem Licht oder Kunstlicht in einem unauffälligen, naturnahen Ton erscheinen, während im direkten Sonnenlicht die genannten Farbreflexe auftreten, wobei nicht nur blaue Reflexe sondern auch eine Vielzahl weiterer Farbreflexe im hellroten bis blauvioletten Bereich erzeugt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Haarfarbträgermasse, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminopyrazol der allgemeinen Formel (I) und als Kupplersubstanz mindestens ein Benzoxazin der allgemeinen Formel (II) enthält,



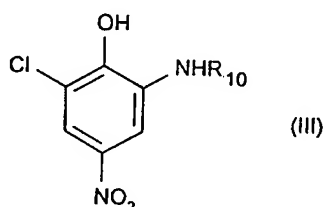
wobei in der allgemeinen Formel (I) die Substituenten R1 bis R5 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige oder verzweigte Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige oder verzweigte Poly(hydroxy)alkylgruppe mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest bedeuten können; R1 und R2 sowie R3 und R4 jeweils ein heterocyclisches System bilden können; R1 oder R2 mit R3 oder R4 verbrückt sein kann; R5 einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest bedeuten kann und R5 mit R3 oder R4 verbrückt sein kann, während in der allgemeinen Formel (II) R6 gleich Wasserstoff oder einer verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen; R7 gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer geradkettigen oder verzweigten Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einem Benzylrest sein kann; und R8 und R9 unabhängig voneinander gleich einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer geradkettigen oder verzweigten Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einer geradkettigen oder verzweigten Poly(hydroxy)alkylgruppe mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen sein kann.

Vorzugsweise bedeuten in der Formel (I) R1 und R2 Wasserstoff; R3 und R4 Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe bedeuten und R5 eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe oder eine Benzylgruppe.

In der allgemeinen Formel (II) haben die Restgruppen vorzugsweise die folgende Bedeutung: R6 gleich Wasserstoff oder einer Methylgruppe und R7, R8 und R9 gleich Wasserstoff.

Zur Erzeugung von speziellen Farbeffekten können dem Haarfärbemittel weitere Oxidationsfarbstoff-Vorstufen zugesetzt werden, beispielsweise Entwicklersubstanzen aus den Klassen der p-Phenylendiamine und p-Aminophenole, insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2',5'-Diaminophenoxy)ethanol, 4-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-[(2'-hydroxyethyl)-aminomethyl]phenol, 4-Amino-3-methylphenol beziehungsweise deren Addukte mit organischen oder anorganischen Säuren, und Kupplersubstanzen aus den Klassen der m-Phenylendiamine, m-Aminophenole und Resorcine, insbesondere 2,4-Diamino-phenoxyethanol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-aminoanisol, 2-Amino-4-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxyphenoxy-ethanol, 4-Amino-5-fluor-2-hydroxytoluol, 4-Amino-5-ethoxy-2-hydroxytoluol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 4,6-Dichlor-resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Hydroxy-1,2-methylenedioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol, 4-Hydroxyindol, das Pyridinderivat 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin beziehungsweise deren Addukte mit organischen oder anorganischen Säuren sowie 1-Naphthol.

Zur Optimierung des Farbergebnisses können dem Haarfärbemittel weiterhin Verbindungen aus der Gruppe der direktziehenden Farbstoffe, beispielsweise 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 2-[(2'-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol oder Farbstoffe der allgemeinen Formel (III)



worin R₁₀ Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe bedeutet, zugesetzt werden.

Weitere geeignete direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe werden in „Hair Dyes“ von J. C. Johnson, Noyes Data Corp., Park Ridge, USA (1973) auf den Seiten 3 bis 91 und 113 bis 139 beschrieben (ISBN: 0-8155-0477-2).

Die erfindungsgemäße Farbträgermasse enthält die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Kombinationen von oxidativen Haarfarbstoffen und gegebenenfalls direktziehenden Farbstoffen als solche oder in Form von physiologisch verträglichen Salzen, beispielsweise Hydrochloride, Hydrobromide, Sulfate oder Tartrate oder im Fall von Phenolen als Alkaliphenolate.

Die Gesamtkonzentration an Farbvorstufen beträgt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent. Die Konzentration der einzelnen Haarfarbstoffe beträgt 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gewichtsprozent.

Darüberhinaus können in der Farbträgermasse noch übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit; Parfümöle; Komplexbildner; Netzmittel; Emulgatoren; Verdicker; Puffersysteme; Konservierungsstoffe; Pflegestoffe und andere vorhanden sein.

Die vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Kombination von oxidativen Haarfarbvorstufen und gegebenenfalls direktziehenden Farbstoffen wird zur Färbung in einem geeigneten kosmetischen Träger appliziert und ermöglicht eine gleichmäßige Färbung vom Haaransatz bis zur Haarspitze im leicht abgewandelten Naturtonbereich, insbesondere aber Färbungen im Naturtonbereich mit modischen Reflexen.

Die vorzüglichen Eigenschaften der neuen Farbstoffkombinationen zeigen sich insbesondere auf durch Licht und Wetter geschädigtem oder auf dauergewellten Haaren. Die Oxidationsfarbstoffe verfügen dabei über eine sehr gute Auswaschbeständigkeit sowie eine hervorragende Lichtstabilität.

Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft daher auch ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, welches durch Vermischen der erfindungsgemäßen Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt wird.

Die Zubereitungsform für die Farbträgermasse sowie für das gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse) und die Pflegestoffe

in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse).

Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Haarfärbemittel wird durch Mischen der erfindungsgemäßen Farbträgermasse mit einem flüssigen Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt.

Die Farbträgermasse und das Oxidationsmittel werden hierbei im Gewichtsverhältnis von etwa 5:1 bis 1:3 miteinander vermischt, wobei ein Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 bis 1:2 besonders bevorzugt ist.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Haarfärbemittel stellt sich bei der Mischung der vorzugsweise alkalisch eingestellten Farbträgermasse mit dem meist sauer eingestellten Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimengen in der Farbträgermasse und die Säuremengen im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis beeinflusst wird. Der pH-Wert des fertigen Haarfärbemittels liegt bei etwa 3 bis 11, vorzugsweise etwa 5 bis 9.

Für die Einstellung des jeweiligen pH-Wertes der Farbträgermasse und des Oxidationsmittels können je nach dem gewünschten pH-Wert organische und anorganische Säuren, wie zum Beispiel Phosphorsäure, Ascorbinsäure und Milchsäure, oder Alkalien wie zum Beispiel Monoethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Ammoniak, Natronlauge, Kalilauge oder Tris-(hydroxymethyl)-amino-methan, verwendet werden.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man die vorstehend beschriebene Farbträgermasse unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm des erhaltenen gebrauchsfertigen Oxidationshaarfärbemittels auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumbromat in Form einer 1 bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wäßrigen Lösung in Betracht, wobei Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt wird.

Man läßt das erfindungsgemäße Haarfärbemittel bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluss an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken:

Beispiele

Beispiele 1 bis 6: Haarfärbelösungen mit einem basischen pH-Wert

Es wird folgende Färbelösung hergestellt:

| | |
|----------|---|
| 10,0 g | Isopropanol |
| 10,0 g | Natrium-laurylalkohol-diglykoethersulfat (28prozentige wäßrige Lösung) |
| 10,0 g | Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung) |
| 0,3 g | Ascorbinsäure |
| X g | Farbvorstufen gemäß Tabelle 1 |
| ad 100 g | Wasser, vollentsalzt |

Zur Anwendung werden 10 g Haarfärbelösung mit 10 g Wasserstoffperoxid-Lösung (6prozentige wäßrige Lösung) gemischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel wird auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden die Haare mit Wasser gespült, shampooiert und getrocknet.

Die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Farbvorstufe | | | | | | |
| 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat | 1,4 g | 1,2 g | 1,0 g | 0,7 g | 0,5 g | 0,2 g |
| 2,5-Diaminotoluol-sulfat | - | - | 0,2 g | 0,7 g | - | 0,7 g |
| 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol-sulfat | - | 0,3 g | 0,3 g | - | 1,0 g | 0,5 g |
| 6-Amino-2-methyl-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin-hydrochlorid | 0,2 g | - | 0,4 g | 0,4g | 0,2 g | 0,7 g |
| 2,4-Diamino-1-(2'-hydroxyethoxy)benzol-dihydrochlorid | 0,5 g | - | - | 0,7 g | 0,5 g | 0,3 g |

Tabelle1 (Fortsetzung)

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Vorstufe | | | | | | |
| 2-Amino-4-[(2'-hydroxyethyl)-amino]anisol-sulfat | - | 0,3 g | - | - | - | - |
| 3-Aminophenol | - | - | 0,1 g | - | - | - |
| 5-Amino-2-methylphenol | 0,4 g | 0,3 g | 0,1 g | - | 0,4 g | - |
| Resorcin | - | 0,3 g | - | 0,1 g | - | 0,3 g |
| 2-Methylresorcin | - | - | 0,3 g | - | - | - |
| Farbe auf gebleichtem Haar | kastanie | rehbraun | dunkel-braun | dunkel-braun | dunkel-braun | dunkel-braun |
| Reflex | ziegelrot | karminrot | rotviolett | blauviolett | aubergine | stahlblau |

Beispiel 7: Haarfärbemittel in Cremeform

| | |
|---------|--|
| 0,7 g | 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat |
| 1,2 g | 4-Amino-2-aminomethyl-phenol-hydrochlorid |
| 0,2 g | 6-Amino-2-methyl-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin- hydrochlorid |
| 0,2 g | Resorcin |
| 0,3 g | m-Aminophenol |
| 0,4 g | 5-Amino-2-methyl-phenol |
| 0,1 g | 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol |
| 15,0 g | Cetylalkohol |
| 3,5 g | Natrium-laurylalkohol-diglykolethersulfat (28prozentige wäßrige Lösung) |
| 3,0 g | Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung) |
| 0,3 g | Natriumsulfit, wasserfrei |
| 75,1 g | Wasser |
| <hr/> | |
| 100,0 g | |

10 g der vorstehenden Farbträgermasse werden kurz vor Gebrauch mit 10 ml Wasserstoffperoxidlösung (6prozentige wäßrige Lösung) vermischt. Anschließend trägt man die gebrauchsfertige Mischung auf blonde Naturhaare auf und läßt sie 30 Minuten lang bei 40 Grad Celsius einwirken. Danach wird das Haar mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar hat eine kastanienbraun Färbung mit kupferrotem Reflex erhalten.

Beispiel 8: Haarfärbemittel in Gelform

| | |
|---------|--|
| 0,5 g | 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat |
| 1,0 g | 2,5-Diaminophenylethanol-sulfat |
| 0,6 g | 6-Amino-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin-hydrochlorid |
| 0,4 g | Resorcin |
| 0,1 g | 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol |
| 0,4 g | Natriumhydroxid, fest |
| 0,5 g | Ascorbinsäure |
| 7,0 g | Isopropanol |
| 3,0 g | Glycerin |
| 15,0 g | Ölsäure |
| 10,0 g | Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung) |
| 61,5 g | Wasser |
| <hr/> | |
| 100,0 g | |

Man vermischt kurz vor dem Gebrauch 50 g der vorstehend beschriebenen Haarfarbträgermasse mit 50 ml Wasserstoffperoxidlösung (6prozentige wäßrige Lösung) und läßt das Gemisch 30 Minuten lang auf blonde menschliche Haare einwirken. Danach wird mit Wasser gespült und sodann getrocknet. Man erhält eine intensiv braune Färbung mit einem Kupferreflex.

Beispiel 9: Haarfärbelösung mit einem sauren pH-Wert

| | |
|--------|---|
| 1,2 g | 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat |
| 0,1 g | 6-Amino-2-methyl-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin- hydrochlorid |
| 0,4 g | 5-Amino-2-methylphenol |
| 0,2 g | 2-Methylresorcin |
| 0,3 g | Ascorbinsäure |
| 0,3 g | Natriumlaurylethersulfat |
| 1,1 g | Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung) |
| 96,4 g | Wasser |

100,00 g

Der pH-Wert der Haarfärbelösung wird auf einen Wert von 6,8 eingestellt (wobei je nach Bedarf eine verdünnte Ammoniaklösung oder verdünnte Salzsäure verwendet wird).

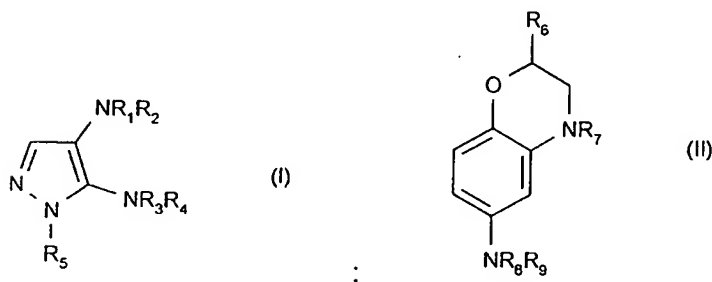
Unmittelbar vor der Anwendung werden 20 Gramm der Haarfärbelösung mit 20 Gramm einer 6prozentigen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung (pH = 6,8) vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel (pH = 6,8) auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet.

Das so behandelte Haar ist in einem dunklen Ton mit Auberginereflex gefärbt.

Alle Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben
Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. Haarfarbträgermasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminopyrazol der allgemeinen Formel (I) und als Kupplersubstanz mindestens ein Benzoxazin der allgemeinen Formel (II) enthält,



wobei in der allgemeinen Formel (I) die Substituenten R1 bis R5 unabgänglich voneinander Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige oder verzweigte Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige oder verzweigte Poly(hydroxy)alkylgruppe mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest bedeuten, oder R1 und R2 sowie R3 und R4 jeweils ein heterocyclisches System bilden, oder R1 oder R2 mit R3 oder R4 verbrückt ist, R5 einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest bedeutet oder R5 mit R3 oder R4 verbrückt ist, während in der allgemeinen Formel (II) R6 gleich Wasserstoff oder einer verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, R7 gleich Wasserstoff, einer verzweigten oder unverzweigten

Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer geradkettigen oder verzweigten Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einem Benzylrest, und R8 und R9 unabhängig voneinander gleich einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer geradkettigen oder verzweigten Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einer geradkettigen oder verzweigten Poly(hydroxy)alkylgruppe mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

2. Haarfarbträgermasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaminopyrazol der Formel (I) ausgewählt ist aus Verbindungen mit R1 und R2 gleich Wasserstoff, R3 und R4 gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe oder einer Hydroxyethylgruppe und R5 gleich einer Methylgruppe, einer Ethylgruppe, einer Isopropylgruppe, einer Hydroxyethylgruppe oder einer Benzylgruppe.
3. Haarfarbträgermasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Benzoxazin der allgemeinen Formel (II) ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (II) mit R6 gleich Wasserstoff oder einer Methylgruppe und R7, R8 und R9 gleich Wasserstoff.
4. Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich weitere Oxidationsfarbstufen aus der Gruppe bestehend aus p-Phenylendiaminderivaten oder m-Phenylendiaminderivaten und p-Phenylendiaminderivaten, m-Aminophenolen oder Resorcinen enthalten sind.

5. Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlichen weiteren Oxidationsfarbvorstufen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 2,5-Diaminotoluol, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2',5'-Diaminophenoxy)ethanol, 4-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-[(2'-hydroxyethyl)-aminomethyl]-phenol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4-Diamino-phenoxy-ethanol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-aminoanisol, 2-Amino-4-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-hydroxyphenoxy-ethanol, 4-Amino-5-fluor-2-hydroxytoluol, 4-Amino-5-ethoxy-2-hydroxytoluol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 4,6-Dichlor-resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Hydroxy-1,2-methylenedioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol, 4-Hydroxyindol, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin oder deren Addukten mit organischen oder anorganischen Säuren sowie 1-Naphthol.
6. Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich direktziehende Farbstoffe enthalten sind.
7. Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haarfarbstoffe in einem geeigneten kosmetischen Träger angewendet werden.
8. Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtkonzentration der Farbstoffe 0,1 bis 10 Gewichtsprozent beträgt.

9. Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß darin weitere übliche kosmetische Zusätze enthalten sind.
10. Haarfärbemittel, dadurch gekennzeichnet, daß es unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen einer Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einem Oxidationsmittel erhalten wird.
11. Haarfärbemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Haarfarbträgermasse mit dem Oxidationsmittel in einem Verhältnis von 5:1 bis 1:3 vermischt wird.
12. Haarfärbemittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Haarfärbemittels gleich 3 bis 11 ist.
13. Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 9 bis 12 auf das Haar aufgetragen wird, bei einer Temperatur von 15 bis 50°C 10 bis 45 Minuten lang einwirken gelassen wird, das Haar anschließend mit Wasser gespült wird, gegebenenfalls schamponiert wird und sodann getrocknet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/05305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | EP 0 728 464 A (L'OREAL) 28 August 1996 see page 2, line 43 - page 3, line 58 see page 5, line 30 - line 32; claims 1,3,6 | 1-13 |
| A | DE 44 22 603 A (WELLA) 4 January 1996 see the whole document | 1-13 |
| A | DE 19 40 085 A (FA. L'OREAL) 19 February 1970 see the whole document | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 1998

Date of mailing of the international search report

21/01/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05305

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 728464 A | 28-08-96 | FR 2730924 A | 30-08-96 |
| | | DE 69600042 D | 04-09-97 |
| | | DE 69600042 T | 20-11-97 |
| DE 4422603 A | 04-01-96 | BR 9502946 A | 12-03-96 |
| | | DE 59500205 D | 05-06-97 |
| | | EP 0692245 A | 17-01-96 |
| | | ES 2083941 T | 01-05-96 |
| | | JP 8012540 A | 16-01-96 |
| DE 1940085 A | 19-02-70 | BE 737265 A | 09-02-70 |
| | | CA 974993 A | 23-09-75 |
| | | CA 987594 A | 20-04-76 |
| | | CH 511605 A | 31-08-71 |
| | | CH 513903 A | 15-10-71 |
| | | FR 2015589 A | 30-04-70 |
| | | GB 1245524 A | 08-09-71 |
| | | GB 1245525 A | 08-09-71 |
| | | GB 1245526 A | 08-09-71 |
| | | LU 56703 A | 13-02-70 |
| | | NL 6912084 A,B | 17-02-70 |
| | | US 3690810 A | 12-09-72 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05305

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | EP 0 728 464 A (L'OREAL) 28. August 1996 siehe Seite 2, Zeile 43 - Seite 3, Zeile 58 siehe Seite 5, Zeile 30 - Zeile 32; Ansprüche 1,3,6 | 1-13 |
| A | DE 44 22 603 A (WELLA) 4. Januar 1996 siehe das ganze Dokument | 1-13 |
| A | DE 19 40 085 A (FA. L'OREAL) 19. Februar 1970 siehe das ganze Dokument | 1-13 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, J.P.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05305

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| EP 728464 A | 28-08-96 | FR 2730924 A DE 69600042 D DE 69600042 T | 30-08-96 04-09-97 20-11-97 |
| DE 4422603 A | 04-01-96 | BR 9502946 A DE 59500205 D EP 0692245 A ES 2083941 T JP 8012540 A | 12-03-96 05-06-97 17-01-96 01-05-96 16-01-96 |
| DE 1940085 A | 19-02-70 | BE 737265 A CA 974993 A CA 987594 A CH 511605 A CH 513903 A FR 2015589 A GB 1245524 A GB 1245525 A GB 1245526 A LU 56703 A NL 6912084 A,B US 3690810 A | 09-02-70 23-09-75 20-04-76 31-08-71 15-10-71 30-04-70 08-09-71 08-09-71 08-09-71 13-02-70 17-02-70 12-09-72 |